

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/92601 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C23C 28/00, F28F 13/18
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03990
- (22) Internationales Anmeldedatum: 6. April 2001 (06.04.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 26 477.8 27. Mai 2000 (27.05.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): ALSTOM POWER N.V. [NL/NL]; Hullenbergweg 393-395, NL-1101 CS Amsterdam (NL).
- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): REISS, Harald [DE/DE]; Reinhard-Hoppe-Strasse 6-8, 69118 Heidelberg (DE). BLANGETTI, Francisco [CH/CH]; Austrasse 1, CH-5400 Baden (CH).
- (74) Anwalt: HELLWIG, Tillmann; Dreiss, Fuhldorf, Steimle & Becker, Postfach 10 37 62, 70032 Stuttgart (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

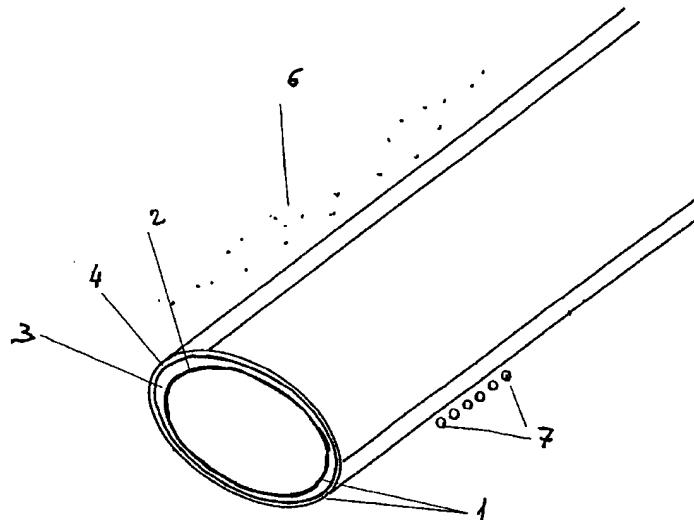
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROTECTIVE COATING FOR METALLIC COMPONENTS

(54) Bezeichnung: SCHUTZÜBERZUG FÜR METALLISCHE BAUELEMENTE



**WO 01/92601 A1**



(57) Abstract: The invention relates to a protective coating (1) for metallic components (2) of power installations which are in direct contact with the water used as a working medium in steam power stations in particular. The vaporous working medium (6) not only forms an undesirable film of condensate but also contributes to the destruction of the components (2), due to the impact of drops. The inventive protective coating (1) eliminates these disadvantages. The protective coating (1) has an inhomogeneous structure comprising at least two layers (3 and 4) which are produced from an amorphous material. The layers (3 and 4) have different properties which render the components (2) unwettable and resistant to erosion.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht  
*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

(57) **Zusammenfassung:** Ein solcher Schutzüberzug (1) ist für metallische Bauelemente (2) von energietechnischen Anlagen bestimmt, die in unmittelbarem Kontakt mit dem vor allem in Dampfkraftwerken als Arbeitsmedium verwendeten Wasser stehen. Das dampfförmige Arbeitsmedium (6) bildet nicht nur einen unerwünschten Kondensatfilm, sondern trägt auch zu der Zerstörung der Bauelemente (2) durch Tropfenschlag bei. Mit dem erfindungsgemäßen Schutzüberzug (1) werden diese Nachteile beseitigt. Der Schutzüberzug (1) weist einen inhomogenen Aufbau auf, der wenigstens zwei Schichten (3 und 4) umfasst, die aus einem amorphen Werkstoff gefertigt sind. Die Schichten (3 und 4) verfügen über unterschiedliche Eigenschaften, mit denen sowohl die Nichtbenetzbarkeit als auch die Erosionsstabilität der Bauelemente (2) erreicht wird.

Schutzüberzug für metallische BauelementeBeschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Schutzüberzug für metallische Bauelemente gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Solche Schutzüberzüge sind vor allem für Bauelemente von energietechnischen Anlagen vorgesehen, die in unmittelbarem Kontakt mit dem vor allem in Dampfkraftwerken als Arbeitsmedium verwendeten Wasser stehen. Das dampfförmige Arbeitsmedium kondensiert teilweise auf den Bauelementen, bzw. das an anderen Stellen kondensierte Arbeitsmedium trifft in Form vom Tropfen mit einer nicht zu vernachlässigenden Geschwindigkeit auf die Oberflächen dieser Bauelemente auf. Dort bildet es nicht nur einen unerwünschten Kondensatfilm, sondern trägt auch zu der Zerstörung der Bauelemente durch Tropfenschlag bei.

Tropfenkondensation auf den Übertragungsflächen von Kondensatoren ist seit mehr als 50 Jahren bekannt. Wegen der damit erzielbaren, außergewöhnlich hohen Werte des Wärmeübergangs ist Tropfenkondensation in technischen Anlagen

der Wärmeübertragung sehr erwünscht. Dennoch ist sie technisch bisher kaum verwirklicht worden. Es sind lediglich Anwendungen bekannt, bei denen Quecksilber verwendet wird, um eine Tropfenkondensation zu erreichen. Auf dem Gebiet der Dampfkondensation wurden besondere Anstrengungen unternommen, eine Tropfenkondensation wegen der hohen Bedeutung des dort verwendeten Wassers in Energie- und Stoffumwandlungsprozessen auszubilden. Tropfenkondensation kann dort bis jetzt jedoch nur mit Hilfe von Zusatzstoffen über einige Monate aufrecht erhalten werden. Langzeitstabile Tropfenkondensation ist in der Kraftwerkstechnik bisher nicht bekannt geworden. Es ist jedoch bekannt, dass Tropfenkondensation dann erzielt werden kann, wenn die mit einem Dampf beaufschlagten Oberflächen vom Kondensat nicht benetzt werden. Hierzu müssen die Oberflächen eine Grenzflächenenergie aufweisen, die klein ist im Vergleich zur Oberflächenspannung des Kondensats. Ist das Kondensat Wasser, so werden die Oberflächen oder Schichten als wasserabweisend oder hydrophob bezeichnet. Der Kontaktwinkel von Wasser beträgt auf den Oberflächen solcher Schichten mehr als 90 Grad.

Herstellungsverfahren für hydrophobe Oberflächen oder Schichten sind aus der Literatur bekannt. In Turbinen und Kraftwerkskondensatoren unterliegen sie jedoch der Tropfenschlagerosion. Diese führt je nach Nässegehalt des Dampfes, Tropfengröße und Tropfengeschwindigkeit sowie Einschlagsrate zu einem frühzeitigen Verschleiß von Turbinen-

und Kondensatorbauteilen. Mit den bisher verwendeten speziell gehärteten Legierungen und Rohrwerkstoffen sowie den Beschichtungen auf Turbinen oder Kondensatorbauteilen konnte der Verschleiß nur mit großem Materialaufwand und hohen Fertigungskosten reduziert, jedoch nicht beseitigt werden.

Es ist es bisher nicht gelungen, hydrophobe Oberflächen oder Schichten unter Beibehaltung von Kontaktwinkeln von mehr als 90 Grad mit einer unbeschränkten Lebensdauer zu entwickeln. Das gleiche gilt auch für absolut erosionsfeste Oberflächen und Schichten für Bauelemente von energietechnischen Anlagen wie Turbinen und Kondensatoren.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, einen Schutzüberzug für metallische Bauelemente aufzuzeigen, der zum einen eine hydrophobe feste Oberfläche hat und zudem einen hohen Widerstand gegen Tropfenschlagerosion aufweist.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Bei der Erfindung wird davon ausgegangen, dass der Widerstand gegen Tropfenschlagerosion homogener Oberflächen um so größer ist, je härter der Werkstoff ist, aus dem sie gefertigt sind. Je härter eine Oberfläche ist, um so mehr Energie muß aufgewendet werden, um die Oberfläche zu verformen, oder Teile aus ihr zu entfernen. Der Widerstand gegen

Tropfenschlagerosion nimmt also mit der Grenzflächenenergie zu. Metallische oder rein keramische Oberflächen mit einer Grenzflächenenergie von einigen Tausend mJ/m<sup>2</sup> sind gegen Tropfenschlagerosion widerstandsfähiger als vergleichsweise weiche Schichten, deren Grenzflächenenergien nur einige zehn mJ/m<sup>2</sup> betragen.

Im Fall von Wasser als Fluid ist auf einer harten Oberfläche deren Grenzflächspannung somit groß gegen die Oberflächenspannung des Wassers. Das bedeutet, dass eine erosionsfeste, homogene, harte Oberfläche um so kleinere Benetzungswinkel mit Wasser bildet, je stabiler sie gegen Tropfenschlagerosion ist. Anderseits kann davon ausgegangen werden, dass niederenergetische Oberflächen, die vorzügliche hydrophobe Eigenschaften aufweisen, keinen großen Widerstand gegen Tropfenschlagerosion aufweisen.

Auf Grund dieser Sachverhalte muß der erfindungsgemäße Schutzüberzug einen inhomogenen Aufbau aufweisen, der wenigstens zwei Schichten umfasst, die unterschiedliche Eigenschaften haben, um sowohl die Forderungen nach Nichtbenetzbarkeit als auch Erosionsstabilität erfüllen zu können. Die Schichten des Schutzüberzugs werden alle aus amorphen Werkstoffen gefertigt. Es ist durchaus möglich, alle Schichten aus dem gleichen Werkstoff zu fertigen. Die Schichten können auch aus einem anderen Werkstoff gefertigt werden, der die gleichen Eigenschaften besitzt. Erfindungsgemäß weist der Schutzüberzug

zwei Typen von Schichten auf, und zwar eine Schicht mit einer hohen Grenzflächenenergie und einer Härte zwischen 1500HV und 3000HV. Die Schicht muß erfahrungsgemäß hochelastische Deformationseigenschaften aufweisen, damit sie über eine große Erosionsstabilität verfügt. Die Grenzflächenenergie und die elastischen Deformationseigenschaften des zweiten Schichttyps sind gegenüber der erst genannten Schicht reduziert. Ihre Härte beträgt nur 500HV bis 1500HV. Die Anzahl der Schichten, aus denen der Schutzüberzug aufgebaut ist, ist jedoch nicht auf zwei Schichten begrenzt.

Zur Ausbildung des Schutzüberzugs wird auf die Oberfläche eines zu schützenden Bauelements zunächst, wenn möglich, eine Schicht aufgetragen, die eine hohe Grenzflächenenergie, hochelastische Deformationseigenschaften und eine Härte zwischen 1500HV und 3000HV aufweist. Die Dicke dieser Schicht sollte 1 µm bis 4 µm betragen. Auf diese erste Schicht wird eine zweite Schicht mit kleinerer Grenzflächenenergie und geringeren elastischen Deformationseigenschaften aufgetragen, wobei ihre Härte nur 500HV bis 1500HV beträgt. Diese Schicht sollte weniger als 1 µm bis 2 µm dick sein. Erfahrungsgemäß wird der Schutzüberzug immer so ausgebildet, dass die nach außen gerichtete, letzte Schicht des Aufbaus hydrophobe Eigenschaften aufweist, und damit gegenüber der darunter liegenden Schicht eine kleinere Grenzflächenenergie und geringere Deformationseigenschaften hat, sowie eine geringere Härte besitzt. Es ist durchaus möglich, den Aufbau des

Schutzüberzugs bei Bedarf noch zu erweitern, und auf die letztgenannte Schicht noch eine zusätzliche Schicht mit großen elastischen Deformationseigenschaften und darauf wiederum als Abschluß nach außen eine Schicht mit hydrophoben Eigenschaften aufzutragen.

Die Haftfestigkeit des Schutzüberzug auf dem Bauelement muß sehr groß sein, damit dieser im Laufe der Zeit nicht durch die Einwirkungen äußerer Kräfte abgelöst werden kann. Das Gleiche gilt auch für die Adhäsionskräfte der Schichten untereinander. Sind die Adhäsionskräfte zwischen einem Bauelement und der normaler Weise ersten, innen liegenden, erosionsbeständigen Schicht des Schutzüberzugs zu gering, so dass von einem schnellen Ablösen des Schutzüberzugs auszugehen ist, so kann die erste innen liegende Schicht des Schutzüberzugs auch durch eine Schicht mit kleinerer Grenzflächenenergie und geringeren elastischen Deformationseigenschaften gebildet werden. Auf diese Schicht wird dann eine Schicht mit einer hohen Grenzflächenenergie, hochelastischen Deformationseigenschaften und einer Härte zwischen 1500HV und 3000HV aufgetragen. Den Abschluss des Schutzüberzugs bildet wieder eine hydrophobe Schicht. Erfindungsgemäß kann jeder Schichtenaufbau beliebig erweitert werden, falls es die Gegebenheiten erfordern. So kann auf eine Schicht mit einer hohen Grenzflächenenergie und hochelastischen Deformationseigenschaften wieder eine hydrophobe Schicht kleinerer Grenzflächenenergie und geringeren elastischen Deformationseigenschaften aufgetragen

werden. In jedem Fall ist sicher zu stellen,

Schutzüberzugs nach außen bildet.

Der erfindungsgemäße Schutzüberzug kann auch so ausgebildet werden, dass auf ein zu schützendes Bauelement zunächst eine Schicht mit einer hohen Grenzflächenenergie aufgetragen wird. Dieser Schicht folgt nach außen zu eine Schicht mit einer geringeren Grenzflächenenergie. Der Aufbau des Schutzüberzugs wird in dieser alternierenden Form fortgesetzt und mit einer Schicht mit geringerer Grenzflächenenergie abgeschlossen. Der Aufbau des Schutzüberzug wird hierbei jedoch so durchgeführt, dass Übergänge zwischen den Schichten gleitend sind, derart dass Gradientenschichten gebildet werden, welche keine diskreten Grenzflächen aufweisen. Der Aufbau eines solchen Schutzüberzugs hat den Vorteil, daß die mechanischen Kopplungen zwischen den Schichten noch verstärkt werden.

Mit Hilfe eines der oben beschriebenen Schutzüberzüge, dessen Schichten alle aus amorphem Kohlenstoff oder anderen, harten, elastischen Werkstoffen geeigneter Grenzflächenergien gefertigt sind, kann der Erosionswiderstand eines beschichteten Bauelements gegenüber einem vergleichbaren Bauelement aus Titan ohne Schutzüberzug um 60 % erhöht werden. Bei diesem Vergleich wurden die Oberflächen eines beschichteten und eines unbeschichteten Bauelements den Einwirkungen einer Flüssigkeit ausgesetzt. Die Tropfen der

Flüssigkeit trafen mit einer Geschwindigkeit von mindestens 200 m/s auf die Oberflächen der Bauelemente auf. Der Vergleich der Erosionswiderstände beider Bauelemente erfolgte nach mehr als  $5 * 10^7$  Tropfeneinschlägen.

Da der Schutzüberzug nach außen immer von einer hydrophoben Schicht begrenzt ist, wird die Bildung eines Kondensatfilms auf der Oberfläche des Schutzüberzugs vollständig verhindert. Ein solcher Film ist in der Lage, schon über der Grenzschicht des Schutzüberzugs die kinetische Energie der auftreffenden Tropfen teilweise oder vollständig zu absorbieren. Die Energie der Tropfen wird in den Schutzüberzug eingeleitet, wo eine starke Dämpfung der mechanischen Deformation durch Vielfachreflektionen zwischen bereichsweise unterschiedlichen, abwechselnd elastischen bzw. plastischen Deformationseigenschaften hervorgerufen wird. Durch die enge mechanische Kopplung der äußeren Schicht des Schutzüberzugs an die unmittelbar darunter liegende Schicht mit einer hohen Grenzflächenenergie und hoher Elastizität wird sichergestellt, daß die äußere Schicht des Schutzüberzugs auch bei einem kontinuierlichen Auftreffen von Tropfen mit der oben beschriebenen Geschwindigkeit eine höhere Lebensdauer hat, als das der Fall ist, wenn das Bauelement nur mit einer hydrophoben Schicht überzogen ist.

Weitere erfinderische Merkmale sind in den abhängigen Ansprüchen gekennzeichnet.

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand schematischer Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 einen Schutzüberzug auf einem Bauelement,

Fig. 2 eine Variante des in Fig. 1 gezeigten Schutzüberzugs.

Fig. 1 zeigt einen Schutzüberzug 1, der auf ein Rohr 2 aufgetragen ist. Das Rohr 2 ist aus Titan gefertigt und gehört zu einem Kondensator, der Bestandteil eines Dampfkraftwerks ist (hier nicht dargestellt). Der Schutzüberzug 1 wird bei dem hier dargestellten Ausführungsbeispiel durch zwei Schichten 3 und 4 gebildet, wobei die erst genannte erosionsbeständige und die zweite hydrophobe Eigenschaften aufweist. Die Schicht 3 besitzt eine Grenzflächenenergie von 30 bis 2500 mJ/m<sup>2</sup>. Ferner verfügt sie über hochelastische Deformationseigenschaften. Das Verhältnis von elastischer zu plastischer mechanischer Deformation beträgt bei dieser Schicht bei einem Standard-Härtetest mindestens 6 bis 10. Die Schicht 3 hat zudem eine Härte von 1500 bis 3000HV. Ihre Dicke beträgt bei dem hier dargestellten Ausführungsbeispiel 3 µm. Die Schicht 4 weist eine Grenzflächenenergie auf, die deutlich kleiner ist als die Grenzflächenenergie der Schicht 3. Sie beträgt höchstens etwa 20 mJ/m<sup>2</sup>. Das gleiche gilt für die elastischen

Deformationseigenschaften und die Härte, die nur 500HV bis 1500HV beträgt. Die Schicht 4 ist 1 µm dick. Beide Schichten 3 und 4 sind bei dem hier dargestellten Ausführungsbeispiel aus amorphem Kohlenstoff gefertigt. Für die Ausbildung der Schichten 3 und 4 kann selbstverständlich auch ein anderer amorpher Werkstoff, oder ein solcher, der nicht zu der Gruppe der amorphen Werkstoff gehört, verwendet werden. Alle in Betracht kommenden Werkstoffe müssen jedoch die gleichen Eigenschaften hinsichtlich Härte, Grenzflächenenergie und elastischer Deformation aufweist. Damit die Schicht 4 ihre hydrophoben Eigenschaften erhält, wird dem amorphen Werkstoff in bekannter Weise ein Zusatz an Silizium und/oder Fluor beigemischt. Wie Fig. 1 zeigt, ist auf die Oberfläche des Rohrs 2 als erstes eine erosionsbeständige Schicht 3 aufgebracht. Die hydrophobe Schicht 4 ist unmittelbar auf die Schicht 3 aufgetragen. Dadurch wird erreicht, dass ein dampfförmiges Arbeitsmedium 6, das auf der Oberfläche des Bauelements 2 kondensiert oder an einer anderen Stelle bereits kondensiert ist, und in Form von Tropfen 7 auf die Oberfläche der Schicht 4 auftrifft, keinen geschlossenen Kondensatfilm ausbilden kann. Vielmehr bleiben die Tropfen 7 nur kurzfristig haften. Falls es die Gegebenheiten erfordern, kann auf die Schicht 4 eine weitere Schichtenfolge bestehend aus einer Schicht 3 und einer Schicht 4 aufgetragen werden. Es ist gleichgültig, wie viele Schichten letztendlich alternierend übereinander auf die Oberfläche des Bauelements 2 aufgebracht werden. Hierbei sind lediglich folgende Punkte zu beachten. Es

muß sichergestellt werden, dass die letzte Schicht, welche den Schutzüberzug 1 nach außen begrenzt, immer eine hydrophobe Schicht 3 ist. Ferner ist darauf zu achten, dass der Wärmewiderstand der Schichtenfolge nicht zu groß und die mechanische Stabilität des gesamten Aufbaus des Überzugs nicht beeinträchtigt wird.

Fig. 2 zeigt eine Variante des Schutzüberzugs 1. Sie wird dann angewendet, wenn die Adhäsionskräfte zwischen einem Bauelement 2, das hier ebenfalls als Rohr ausgebildet ist, und der verwendeten erosionsbeständigen Schicht 3 nicht ausreichend groß sind, so dass davon auszugehen ist, der Schutzüberzug 1 sich sehr bald von der Oberfläche es Bauelements 2 lösen könnte. In diesem Fall wird zunächst eine hydrophobe Schicht 4 mit den in der Beschreibung zu Fig. 1 erläuterten Eigenschaften 1  $\mu\text{m}$  dick auf das Bauelement 2 aufgetragen. Es folgt dann eine Schicht 3 mit den in der Beschreibung zu Fig. 1 erläuterten Eigenschaften. Sie wird mit einer Dicke von 1  $\mu\text{m}$  bis 3  $\mu\text{m}$  aufgebracht. Diese alternierende Folge von Schichten 3, 4 kann beliebig fortgesetzt werden. Es sind jedoch auch hier die gleichen Bedingungen zu beachten, wie sie in der Beschreibung zu Fig. 1 erläutert sind. Die Begrenzung des Schutzüberzugs 1 nach außen muß jedoch auch hier eine hydrophobe Schicht 4 bilden.

Bei der Ausbildung der in den Figuren 1 und 2 gezeigten und in den zugehörigen Beschreibungen erläuterten Schutzüberzüge 1

ist es möglich, anstelle von diskreten Grenzflächen zwischen den Schichten gleitende Übergänge zwischen den Eigenschaften der Schichten 3 und 4 auszubilden. Das kann durch geeignete, gleitende Einstellungen der Beschichtungsparameter erreicht werden. So beispielsweise durch eine entsprechende Einstellung der Biasspannung, wenn die Beschichtung mittels Gasentladung erfolgt.

Patentansprüche

- 1 . Schutzüberzug für metallische Bauelemente (2), die mit dem Kondensat eines flüssigen Mediums unmittelbar in Kontakt stehen, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens zwei, vorzugsweise mehrere Schichten (3, 4), aus einem amorphen Werkstoffen übereinander aufgetragen sind.
2. Schutzüberzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere erosionsbeständige Schichten (3) und eine oder mehrere hydrophobe Schichten (4) übereinander aufgetragen sind, und dass sowohl die erosionsbeständige Schichten (3) als auch die hydrophobe Schichten (4) aus einem amorphen Werkstoff bestehen.
3. Schutzüberzug nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erosionsbeständigen Schichten (3) und hydrophoben Schichten (4) alternierend aufgetragen sind, und dass die nach außen weisende Grenzschicht immer eine hydrophobe Schicht (3) ist.
4. Schutzüberzug nach einem der Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Oberfläche des Bauelements (2) in Abhängigkeit von der Größe der Adhäsionskraft zuerst eine erosionsbeständige Schicht (3) oder eine hydrophobe Schicht (4) aufgetragen ist.

5. Schutzüberzug nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass jede erosionsbeständige Schicht (3) eine hohe Grenzflächenenergie, hochelastische Deformationseigenschaften und eine Härte zwischen 1500HV und 3000HV aufweist, dass jede hydrophobe Schicht (4) eine Grenzflächenenergie und Deformationseigenschaften hat, die kleiner sind als die einer erosionsbeständigen Schicht (3), und dass jede hydrophobe Schicht (4) eine Härte zwischen 500HV bis 1500HV hat.
6. Schutzüberzug nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erosionsbeständigen und die hydrophoben Schichten (3, 4) aus amorphem Kohlenstoff gefertigt sind.

1/2

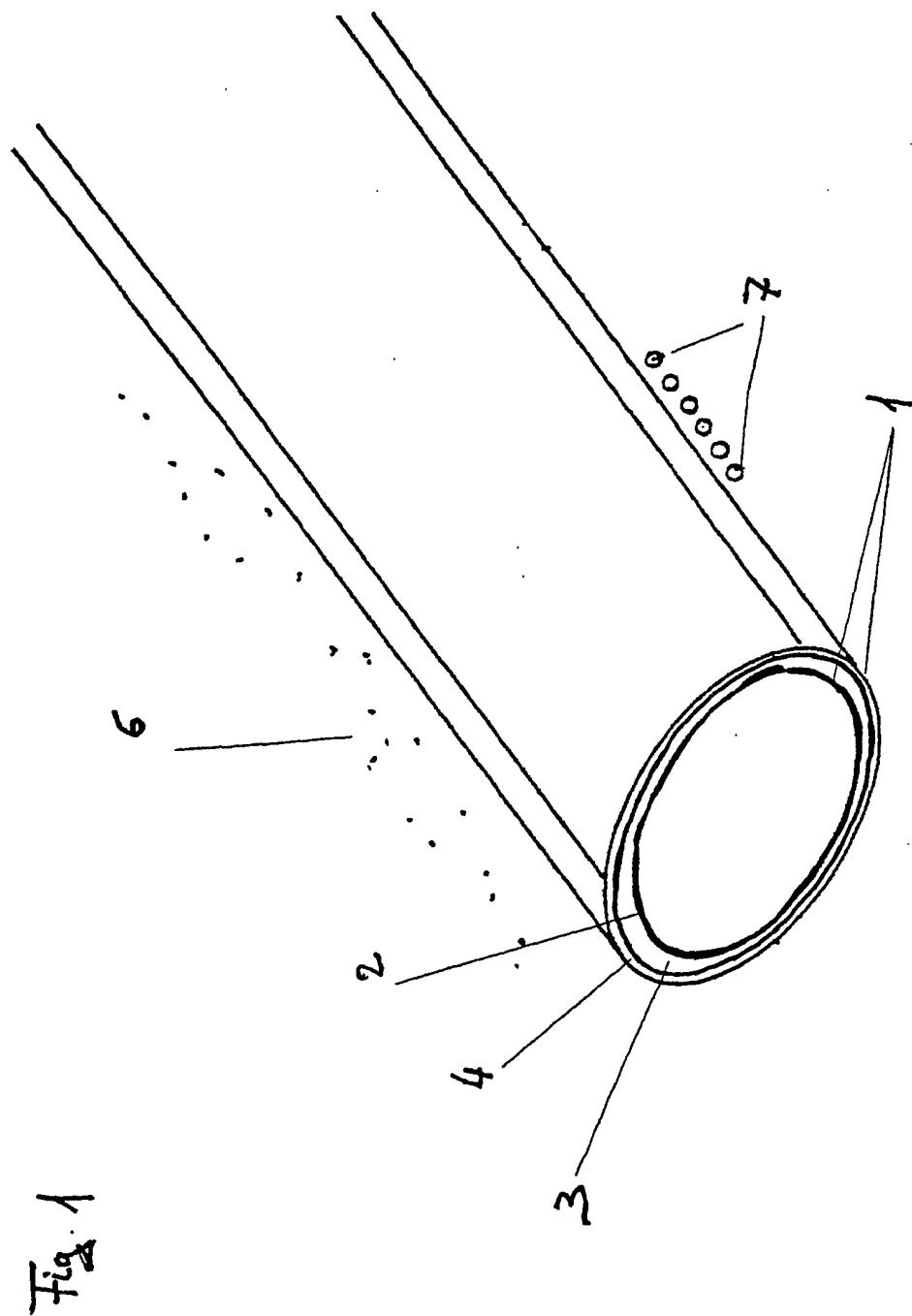
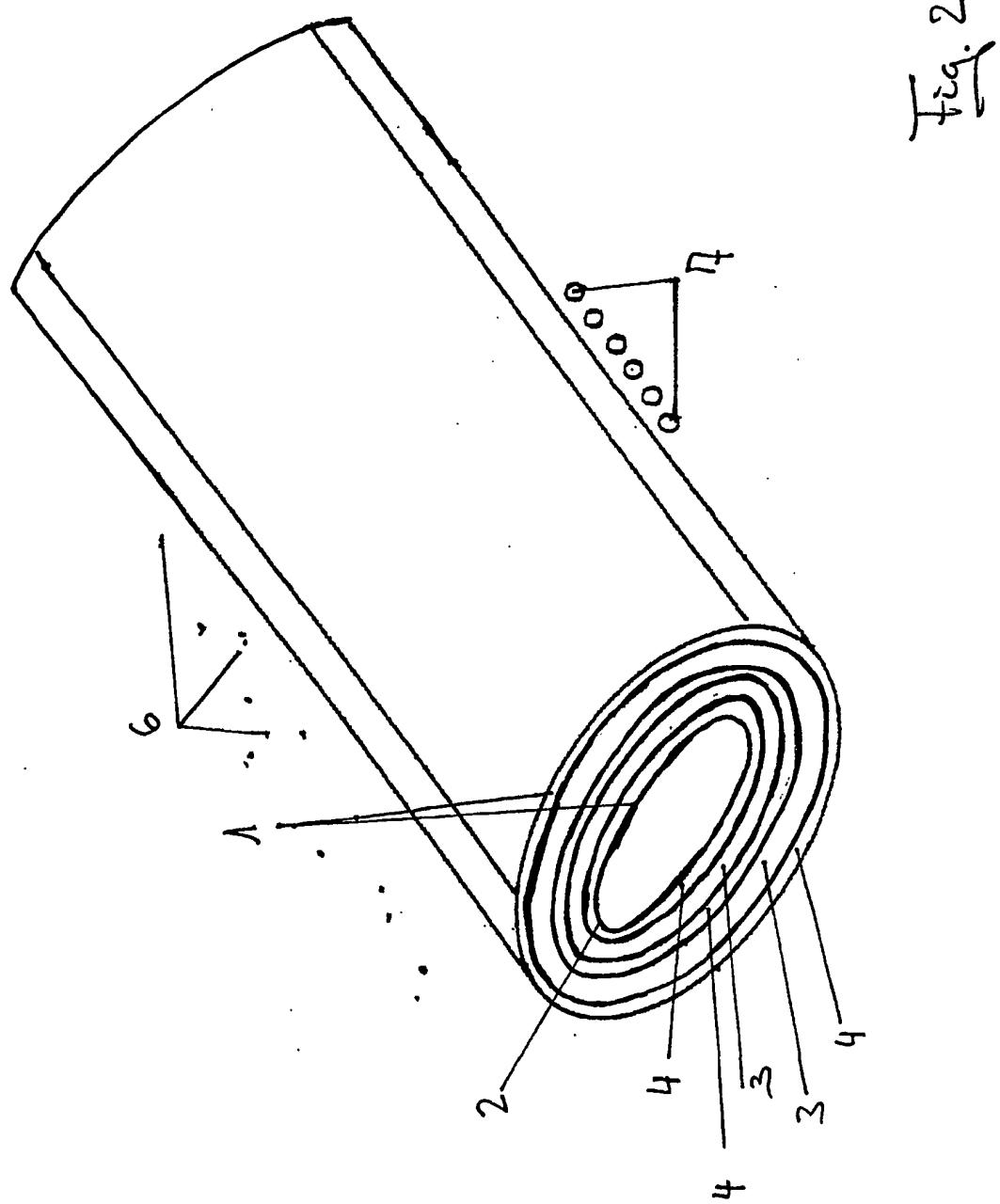


Fig. 1

2/2



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

In  National Application No  
PCT/EP 01/03990

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C23C28/00 F28F13/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C23C F28F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 41901 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 27 December 1996 (1996-12-27) page 1 page 4, paragraph 6 page 6, paragraphs 1,2; claims 1-9	1-5
X	EP 0 625 588 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 23 November 1994 (1994-11-23) page 1, line 1 -page 2, line 15 page 4, line 22 - line 25; claims 1-5; figure 2	1-5
A	DE 196 44 692 A (ABB PATENT) 30 April 1998 (1998-04-30) claim 1	1,5 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

21 August 2001

Date of mailing of the International search report

28/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/EP 01/03990

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 899 366 A (EDWARD GEORGE TAJKOWSKI) 12 August 1975 (1975-08-12) column 10, line 56 – line 68; claim 1 ____	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 04, 30 April 1997 (1997-04-30) & JP 08 337874 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 24 December 1996 (1996-12-24) abstract ____	1,5
A	EP 0 179 582 A (ENERGY CONVERSION DEVICES) 30 April 1986 (1986-04-30) page 1, line 1 – line 4; claims 1-12 ____	1-5
A	US 5 593 794 A (GUANG WEI) 14 January 1997 (1997-01-14) column 4, line 53 – line 60; claims 1-3 ____	1-5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 01/03990

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9641901	A	27-12-1996	DE 19521344 A		19-12-1996
			DE 59605826 D		05-10-2000
			EP 0833960 A		08-04-1998
			US 6192979 B		27-02-2001
EP 625588	A	23-11-1994	DE 4417235 A		24-11-1994
DE 19644692	A	30-04-1998	CN 1235646 A		17-11-1999
			DE 59703321 D		10-05-2001
			WO 9818977 A		07-05-1998
			EP 0951580 A		27-10-1999
			JP 2001502758 T		27-02-2001
US 3899366	A	12-08-1975	DE 2526648 A		30-12-1976
			GB 1492201 A		16-11-1977
			JP 51146339 A		15-12-1976
			CA 1039591 A		03-10-1978
JP 08337874	A	24-12-1996	NONE		
EP 179582	A	30-04-1986	US 4594294 A		10-06-1986
			CA 1248046 A		03-01-1989
			DE 3574996 D		01-02-1990
			JP 2044321 C		09-04-1996
			JP 7059391 B		28-06-1995
			JP 61167548 A		29-07-1986
US 5593794	A	14-01-1997	AU 715557 B		03-02-2000
			AU 4674396 A		14-08-1996
			BR 9606839 A		26-05-1998
			CA 2210228 A		01-08-1996
			CN 1176696 A		18-03-1998
			CZ 9702210 A		14-01-1998
			EP 0805977 A		12-11-1997
			FI 973088 A		22-07-1997
			WO 9623216 A		01-08-1996
			IL 116640 A		22-12-1999
			JP 10512998 T		08-12-1998
			NO 973380 A		16-09-1997
			NZ 301342 A		25-11-1998
			PL 321458 A		08-12-1997
			US 5925479 A		20-07-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/03990

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C23C28/00 F28F13/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23C F28F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 41901 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) Seite 1 Seite 4, Absatz 6 Seite 6, Absätze 1,2; Ansprüche 1-9 ---	1-5
X	EP 0 625 588 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 23. November 1994 (1994-11-23) Seite 1, Zeile 1 -Seite 2, Zeile 15 Seite 4, Zeile 22 - Zeile 25; Ansprüche 1-5; Abbildung 2 ---	1-5
A	DE 196 44 692 A (ABB PATENT) 30. April 1998 (1998-04-30) Anspruch 1 ---	1,5
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erschelen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

21. August 2001

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28/08/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsen, D

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/03990

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 899 366 A (EDWARD GEORGE TAJKOWSKI) 12. August 1975 (1975-08-12) Spalte 10, Zeile 56 – Zeile 68; Anspruch 1	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 04, 30. April 1997 (1997-04-30) & JP 08 337874 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 24. Dezember 1996 (1996-12-24) Zusammenfassung	1,5
A	EP 0 179 582 A (ENERGY CONVERSION DEVICES) 30. April 1986 (1986-04-30) Seite 1, Zeile 1 – Zeile 4; Ansprüche 1-12	1-5
A	US 5 593 794 A (GUANG WEI) 14. Januar 1997 (1997-01-14) Spalte 4, Zeile 53 – Zeile 60; Ansprüche 1-3	1-5

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen  
 PCT/EP 01/03990

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9641901	A	27-12-1996		DE 19521344 A DE 59605826 D EP 0833960 A US 6192979 B		19-12-1996 05-10-2000 08-04-1998 27-02-2001
EP 625588	A	23-11-1994		DE 4417235 A		24-11-1994
DE 19644692	A	30-04-1998		CN 1235646 A DE 59703321 D WO 9818977 A EP 0951580 A JP 2001502758 T		17-11-1999 10-05-2001 07-05-1998 27-10-1999 27-02-2001
US 3899366	A	12-08-1975		DE 2526648 A GB 1492201 A JP 51146339 A CA 1039591 A		30-12-1976 16-11-1977 15-12-1976 03-10-1978
JP 08337874	A	24-12-1996		KEINE		
EP 179582	A	30-04-1986		US 4594294 A CA 1248046 A DE 3574996 D JP 2044321 C JP 7059391 B JP 61167548 A		10-06-1986 03-01-1989 01-02-1990 09-04-1996 28-06-1995 29-07-1986
US 5593794	A	14-01-1997		AU 715557 B AU 4674396 A BR 9606839 A CA 2210228 A CN 1176696 A CZ 9702210 A EP 0805977 A FI 973088 A WO 9623216 A IL 116640 A JP 10512998 T NO 973380 A NZ 301342 A PL 321458 A US 5925479 A		03-02-2000 14-08-1996 26-05-1998 01-08-1996 18-03-1998 14-01-1998 12-11-1997 22-07-1997 01-08-1996 22-12-1999 08-12-1998 16-09-1997 25-11-1998 08-12-1997 20-07-1999